

R

DERWENT-ACC-NO: 1985-172921  
DERWENT-WEEK: 198529  
COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Stable aq. concentrate or reactive azo dyestuff of I acid type - with pyrimidine reactive gp., contg. urea and n-methyl- and/or N,N-di:methyl urea

INVENTOR: WEGNER, P; WOLF, K; WOLFF, J

PATENT-ASSIGNEE: BAYER AG(FARB)

PRIORITY-DATA: 1984DE-3400412 (January 7, 1984)

PATENT-FAMILY:		LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
PUB-NO	PUB-DATE			
EP 148496 A	July 17, 1985	G	010	N/A
DE 3400412 A	July 18, 1985	N/A	000	N/A

DESIGNATED-STATES: CH DE FR LI

CITED-DOCUMENTS: A3...198741; DE 2843021; EP 87703; FR 1563661; FR 2423520  
; No-SR.Pub; US 4023924

APPLICATION-DATA:			
PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
EP 148496A	N/A	1984EP-0116200	December 22, 1984
DE 3400412A	N/A	1984DE-3400412	January 7, 1984

INT-CL (IPC): C09B062/02; C09B067/26; D06P001/38

ABSTRACTED-PUB-NO: EP 148496A  
BASIC-ABSTRACT: Stable aq. concentrates of azo dyestuffs (I) of the I-acid type, contg. pyrimidine reactive gps., contain a mixt. of urea and N-methylurea and/or N,N'-dimethylurea in 5:1 to 1:20 ratio as solvent aid.

In the free acid form, (I) is of the given formula (Ia) D = a sulphonated diazo component of the benzene or naphthalene series; R = F or CH<sub>3</sub>; In particular, (I) is a mono- or di-sulpho-anisole (azo-2) 6-(2-fluoro-5-chloro-6-fluoro- or -methyl-pyrimidin-4-yl)-amino-1-naphthol-3-sulphonic acid of formula (II), esp. 3-sulpho-anisole (4-azo-2) 6-(2,6-difluoro-5-chloro-pyrimidin-4-yl)-amino-1-naphthol-3-sulphonic acid of formula (III), esp. as Na, NH<sub>4</sub>(+) or Li salt; m = 1 or 2.

USE/ADVANTAGE - The concentrate is claimed for prepg. dyebaths and printing inks for natural and synthetic substrates. The conc. solns. are stable for months at -10 to 30 deg.C. and in the medium term (ca. 4 weeks) at 40-45 deg.C. /0

TITLE-TERMS:  
STABILISED AQUEOUS CONCENTRATE REACT AZO DYE ACID TYPE PYRIMIDINE REACT GROUP  
CONTAIN UREA N METHYL N N DI METHYL UREA

DERWENT-CLASS: A60 E21 F06

CPI-CODES: A08-E03A1; A12-S05N; E10-A13B; E21-D01; E21-D08; F03-F03; F03-F16A;

CHEMICAL-CODES:  
Chemical Indexing M3 "02"  
Fragmentation Code  
K0 L4 L432 M210 M211 M273 M280 M281 M282 M320  
M416 M620 M782 M903 Q313 Q321 Q332 Q615 R023

Chemical Indexing M4 "01"  
Fragmentation Code  
F012 F014 F015 F016 F541 G014 G015 G016 G017 G021  
G023 G111 G221 H1 H102 H121 H4 H401 H441 H5  
H541 H6 H601 H602 H608 H622 H623 H8 K0 K4  
K431 K499 K5 K534 M1 M122 M125 M143 M145 M210  
M211 M240 M272 M281 M320 M413 M510 M521 M532 M540  
M630 M782 M903 Q332 R023 W003 W032 W033 W111 W122  
W131 W321 W327 W332 W336 W521 W530 W541 W543

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0123U; 1278U; 1694U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:  
Key Serials: 0033 0034 0035 0037 0205 0206 0211 0224 0039 0042 0060 0228 1982  
2208 2308 2314 2322 2324 2524 2528  
Multipunch Codes: 014 03& 06- 075 09& 09- 15- 18- 229 252 253 265 273 303 305  
313 335 364 366 367 42- 44& 481 483 546 601  
SECONDARY-ACC-NO:  
CPI Secondary Accession Numbers: C1985-075435

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: 84116200.1

⑥ Int. Cl.: **C 09 B 67/26, D 06 P 1/382**  
**// C09B62/245, C09B67/54**

⑳ Anmeldetag: 22.12.84

③ Priorität: 07.01.84 DE 3400412

⑦ Anmelder: **BAYER AG, Konzernverwaltung RP**  
**Patentabteilung, D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk (DE)**

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 17.07.85  
Patentblatt 85/29

⑧ Erfinder: **Wolff, Joachim, Dr., Neuenhauserweg 6,**  
**D-5060 Bergisch-Gladbach (DE)**  
Erfinder: **Wolf, Karlheinz, Dr., Paul-Klee-Strasse 77,**  
**D-5090 Leverkusen (DE)**  
Erfinder: **Wegner, Peter, Dr., Geibelstrasse 9,**  
**D-5090 Leverkusen (DE)**

⑧ Benannte Vertragsstaaten: CH DE FR LI

⑤ Lagerstabile Lösungen von Reaktivfarbstoffen.

⑤ Lagerstabile konzentrierte wäßrige Lösungen von pyrimidinreaktivgruppenhaltigen Azofarbstoffen des I-Säure-Typs werden erhalten, wenn man als Lösungsvermittler eine Mischung aus Harnstoff mit N-Methylharnstoff und/oder N,N'-Dimethylharnstoff verwendet.

**EP 0 148 496 A2**

- 1 -

BAYER AKTIENGESELLSCHAFT      5090 Leverkusen, Bayerwerk  
Zentralbereich  
Patente, Marken und Lizenzen      Er/K/Ke-c

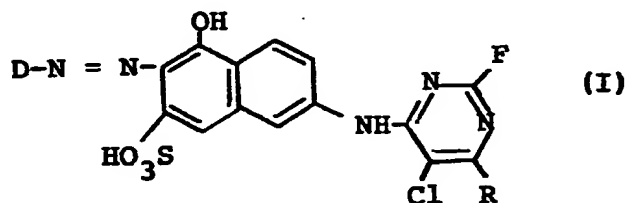
Lagerstabile Lösungen von Reaktivfarbstoffen

Die vorliegende Erfindung betrifft wäßrige Lösungen von pyrimidinreaktivgruppenhaltigen Azofarbstoffen vom I-Säure-Typ, die als Lösungsvermittler Harnstoff - und Harnstoff-Derivate enthalten.

- 5 Von einigen in Wasser besonders gut löslichen Reaktivfarbstoffklassen abgesehen, bereitet die Herstellung von konzentrierten ( $\geq 10$  Gew.-% Reinfarbstoff), lagerstabilen Farbstofflösungen immer wieder große Schwierigkeiten.
- 10 Es ist daher bereits vorgeschlagen worden, zur Löslichkeitsverbesserung Carbonsäuren, Glykole, Glykolether, Carbonsäureamide, Sulfone, Sulfoxide sowie auch Harnstoff und dessen Derivate (vgl. z.B. DE-A 2 458 580) bei der Herstellung solcher Lösungen einzusetzen.
- 15 Es ist bislang jedoch nicht gelungen, im ausreichendem Maße praxisstabile Färbepreparationen von pyrimidinreaktivgruppenhaltigen Azofarbstoffen von I-Säure-Typ unter Zusatz von Lösungsvermittlern herzustellen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß sich auch die pyrimidinreaktivgruppenhaltigen Azofarbstoffe von I-Säure-Typ in konzentrierte Lösungen überführen lassen, wenn man Mischungen aus Harnstoff mit N-Methylharnstoff und/oder vorzugsweise N,N'-Dimethylharnstoff als Lösungsvermittler verwendet, wobei das Mischungsverhältnis 5:1 bis 1:20 beträgt. Vorzugsweise werden Gemische im Gewichtsverhältnis von 5:1 - 1:16, insbesondere 5:1 - 1:7, eingesetzt. Die Gewichtsverhältnisse beziehen den jeweils auf das Verhältnis Harnstoff : subst. Harnstoff.

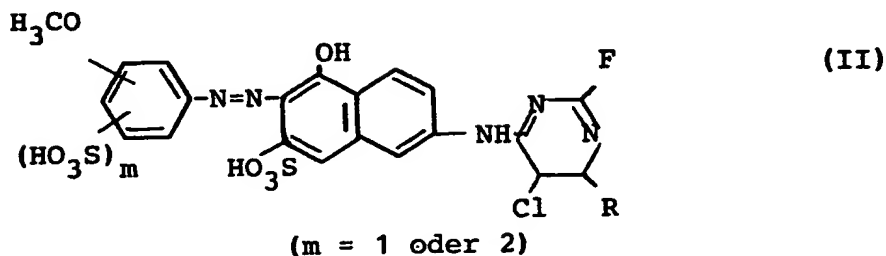
Diese Hilfsmittelgemische eignen sich insbesondere zur Herstellung lagerstabiler Lösungen von Farbstoffen, die in Form der freien Säure der Formel



entsprechen,

worin D für eine sulfogruppenhaltige Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe und R für F oder CH<sub>3</sub> stehen.

Besonders bevorzugt ist die Herstellung von Lösungen von Farbstoffen, die in Form der freien Säure der Formel



entsprechen.

- 5 Im allgemeinen liegen die Farbstoffe in den Lösungen nicht als freie Säure, sondern in Form ihrer Salze, insbesondere Alkali- und Ammoniumsalze vor. Bevorzugt sind  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  und  $\text{NH}_4^+$ -Salze.

- 10 Die erfindungsgemäßen Reaktivfarbstofflösungen haben im allgemeinen folgende Zusammensetzung:

10	- 25 %, vorzugsweise	12	- 20 %, Reinfarbstoff
10	- 45 %, vorzugsweise	20	- 40 % Harnstoffgemisch
	0,05 - 5 %, vorzugsweise	0,1 - 1 %	Puffersubstanz für pH 4,5 - 8
	0,05 - 5 %, vorzugsweise	0,1 - 3 %	anorganische Salze
15	Rest bis 100 %		Wasser
	(% = Gew.-%)		

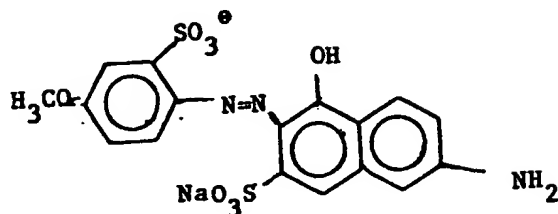
Vorteilhafterweise verwendet man zur Herstellung der Lösungen solche Farbstoffe, die einen möglichst geringen (zumeist synthesebedingten) Anteil an anorganischen

Salzen (Sulfate, Chloride etc.) aufweisen. Solche salzarmen Produkte kann man auf verschiedene Weise erhalten:

- 5 a) Der salzhaltige Preßkuchen bzw. die getrocknete salzhaltige Fabrikware wird mehrfach mit destilliertem Wasser gewaschen und erneut isoliert.
- b) Der bei der Synthese anfallende Farbstoffslurry wird mittels Druckpermeation entsalzt und aufkonzentriert (vgl. DE-A 2 948 292).
- 10 c) Daß man den Reaktivfarbstoff, ausgehend von dem entsprechenden reaktivgruppenfreien Aminofarbstoff, der als solcher bereits salzarm ist, herstellt, etwa gemäß DE-A 3 207 534. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Lösungen werden dann die salzarmen Farbstoffpreßkuchen bzw. -dispersionen mit dem Harnstoffgemisch und den Puffersubstanzen sowie gegebenenfalls anderen Hilfsmitteln (z.B. mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln) versetzt. Sie sind direkt gebrauchsfertig. Die erhaltenen Lösungen zeichnen sich durch eine monatelange Lagerstabilität bei Temperaturen von -10°C bis 30°C aus. Mittelfristig (ca. 4 Wochen) sind die Lösungen auch bei Temperaturen von 40°C bis 45°C stabil.

### Beispiel 1

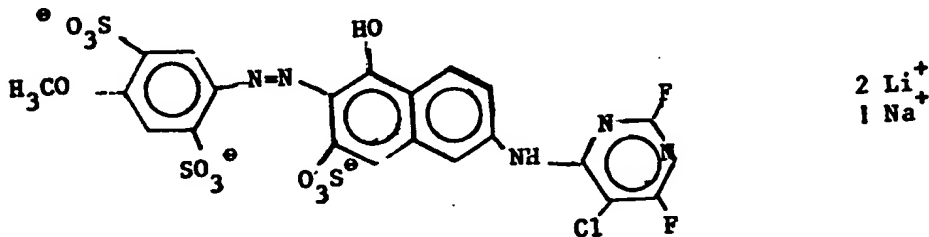
0,3 mol des sauren Azofarbstoffs



werden in 340 ml Wasser, 138 g N,N'-Dimethylharnstoff,  
 5 154 g Harnstoff dispergiert und mit LiOH.H<sub>2</sub>O auf  
 pH = 6 gestellt. Nach Zugabe von 1,2 g einer Fällungs-  
 kieselsäure mit einer Oberfläche von 200 m<sup>2</sup>/g und 190 g  
 Eis wird mit 0,36 mol 2.4.6-Trifluor-5-chlorpyrimidin  
 in Gegenwart einer Mischung aus 3,5 g Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 11 g  
 10 CaCO<sub>3</sub> im leicht sauren Bereich kondensiert. Nach be-  
 deter Reaktion werden weitere 54 g Harnstoff, 27 g N,N'-  
 Dimethylharnstoff zugegeben und filtriert. Man erhält  
 eine lagerstabile Reaktivfarbstofflösung, die nach Zu-  
 15 satz der für die Reaktivfärberei üblichen Hilfsmittel  
 natürliche und regenerierte Cellulosefasern in rot -  
 orange Tönen färbt.

### Beispiel 2

0,3 mol des Azoreaktivfarbstoffs der Formel

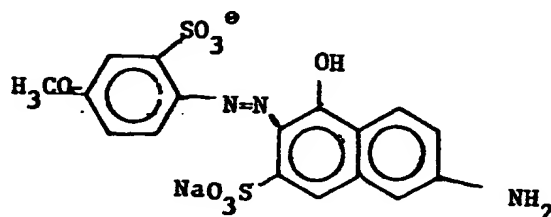


mit einem Salzgehalt  $\leq 4$  Gew.-% werden in einem Gemisch aus 95 g N,N'-Dimethylharnstoff, 190 g Harnstoff und 480 g Wasser bei pH = 8 gelöst. Man erhält nach Zugabe von 0,5 Gew.-% NaHCO<sub>3</sub> eine lagerstabile Lösung, die nach Zusatz der für die Reaktivfärberei üblichen Hilfsmittel natürliche und regenerierte Cellulosefasern in rot - orangen Tönen färbt.

### Beispiel 3

0,3 mol des sauren Azofarbstoffs

10



15

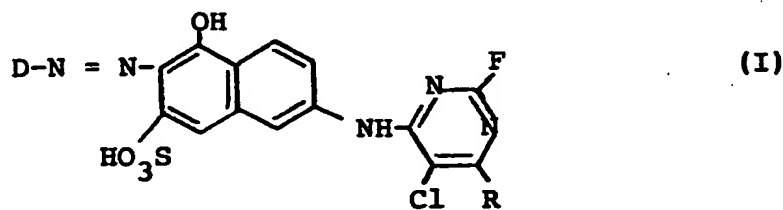
20

werden in 340 ml Wasser, 200 g Methylharnstoff, 80 g Harnstoff dispergiert und mit LiOH.H<sub>2</sub>O auf pH = 6 gestellt. Nach Zugabe von 1,2 g einer Fällungskieselsäure mit einer Oberfläche von 200 m<sup>2</sup>/g und 180 g Eis wird mit 0,36 mol 2.4.6-Trifluor-5-chlorpyrimidin in Gegenwart einer Mischung aus 3,5 g Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 11 g CaCO<sub>3</sub> im leicht sauren Bereich kondensiert. Nach beendeter Reaktion werden weitere 54 g Harnstoff, 27 g Methylharnstoff zugegeben und filtriert. Man erhält eine lagerstabile Reaktivfarbstofflösung, die nach Zusatz der für die Reaktivfärberei üblichen Hilfsmittel natürliche und regenerierte Cellulosefasern in rot - orangen Tönen färbt.



Patentansprüche

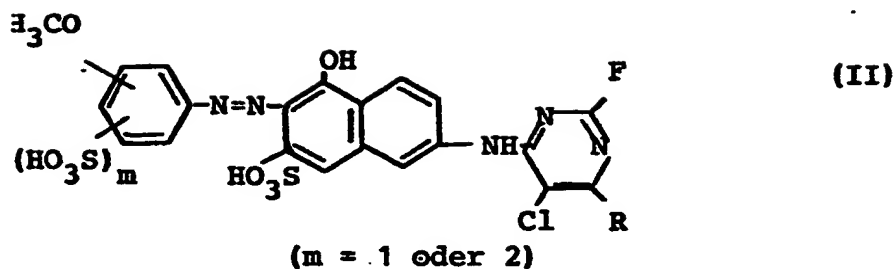
1. Lagerstabile konzentrierte wäßrige Lösungen von pyrimidinreaktivgruppenhaltigen Azofarbstoffen des I-Säure-Typs, dadurch gekennzeichnet, daß diese eine Mischung aus Harnstoff mit N-Methylharnstoff und/oder N,N'-Dimethylharnstoff als Lösungsvermittler enthalten, wobei das Mischungsverhältnis 5:1 bis 1:20 beträgt.
2. Lagerstabile Lösungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Farbstoffe solche eingesetzt werden, die in Form der freien Säure der Formel



entsprechen,

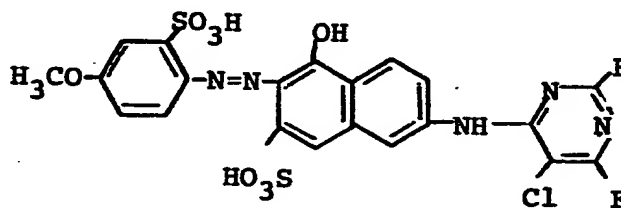
worin D für eine sulfogruppenhaltige Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe und R für F oder CH<sub>3</sub> stehen.

3. Lagerstabile Lösungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Farbstoffe solche eingesetzt werden, die in Form der freien Säure der Formel



entsprechen.

4. Lagerstabile Lösungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung der Formel



bevorzugt als deren Na-,  $\text{NH}_4^+$ - oder Li-Salz als Farbstoff eingesetzt wird.

5. Lagerstabile Lösungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischungsverhältnis der Harnstoffe 5:1 bis 1:7 beträgt.
6. Lagerstabile Lösungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Farbstoffanteil 12 - 20 Gew.-% und der Anteil des Harnstoffgemisches 20 - 40 Gew.-% beträgt.

7. Verwendung der lagerstabilen Lösungen gemäß Anspruch 1, zur Zubereitung von Färbädern und Druckpasten für natürliche und synthetische Substrate.